

WO9202596

Publication Title:

WATER-SWELLING POLYMER-MINERAL COMPOSITE AND METHOD OF OBTAINING IT

Abstract:

Abstract not available for WO9202596

Abstract of corresponding document: EP0495108

A water-swelling polymer-mineral composite comprises bentonite clay and a linear polyanionic polymer, with molecular mass of 10<6> or more, taken at quantities at which the mass ratio between said polymer and the bentonite clay is 0.05 to 0.10. Said composite is obtained by mixing, in the presence of water, the bentonite clay and the linear polyanionic polymer, with a molecular mass of 10<6> or more, taken at quantities to give a mass ratio between the said polymer and the bentonite clay of 0.05 to 0.10. The resulting mixture is then dried until the solid desired product is obtained. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)



| | | |
|--|-----------------------------------|--|
| (51) Международная классификация изобретения 5: C09K 17/00 | A1 | (11) Номер международной публикации: WO 92/02596 (43) Дата международной публикации: 20 февраля 1992 (20.02.92) |
| (21) Номер международной заявки: PCT/SU90/00195 | | (74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)]. |
| (22) Дата международной подачи: 31 июля 1990 (31.07.90) | | (81) Указанные государства: AT (европейский патент), AU, BE (европейский патент), CA, CH (европейский патент), DE (европейский патент)*, DK (европейский патент), ES (европейский патент), FR (европейский патент), GB (европейский патент), IT (европейский патент), JP, KR, LU (европейский патент), NL (европейский патент), SE (европейский патент), US. |
| (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «НОВАЯ МЕХАНИКА» (SU/SU); Москва 117192, Мичуринский пр., д. 1 (SU) [OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTJU «NOVAYA MEKHANIKA», Moscow (SU)]. | | |
| (72) Изобретатели; и | Опубликована | |
| (75) Изобретатели / Заявители (только для US): ГРИГОРИАН Самвел Самвелович [SU/SU]; Москва 117286, Университетский пр., д. 9, кв. 269 (SU) [GRIGORIAN, Samvel Samvelovich, Moscow (SU)]. ГУЛАКЯН Карап Арменович [SU/SU]; Москва 117607, ул. Раменки, д. 9, корп. 2, кв. 247 (SU) [GULAKIAN, Karen Armenovich, Moscow (SU)]. ШАХНАЗАРОВ Александр Арамович [SU/SU]; Москва 107076, ул. Колодезная, д. 7, корп. 6, кв. 25 (SU) [SHAKHNAZAROV, Alexander Aramovich, Moscow (SU)]. | С отчетом о международном поиске. | |
| (54) Title: WATER-SWELLING POLYMER-MINERAL COMPOSITE AND METHOD OF OBTAINING IT | | |
| (54) Название изобретения: ВОДОНАБУХАЮЩИЙ ПОЛИМЕРНО-МИНЕРАЛЬНЫЙ КОМПОЗИТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ | | |
| (57) Abstract | | |
| A water-swelling polymer-mineral composite comprises bentonite clay and a linear polyanionic polymer, with molecular mass of 10^6 or more, taken at quantities at which the mass ratio between said polymer and the bentonite clay is 0.05 to 0.10. Said composite is obtained by mixing, in the presence of water, the bentonite clay and the linear polyanionic polymer, with a molecular mass of 10^6 or more, taken at quantities to give a mass ratio between the said polymer and the bentonite clay of 0.05 to 0.10. The resulting mixture is then dried until the solid desired product is obtained. | | |

* Впредь до нового объявления, указание «DE» в международных заявках с датой международной подачи до 3 октября 1990г. будет иметь эффект на территории Федеративной Республики Германии, исключая территорию бывшей ГДР.

Водонабухающий полимеро-минеральный композит содержит бентонитовую глину и линейный полизионный полимер с молекулярной массой, равной или более 10^6 , взятые в количестве, при котором массовое отношение названный полимер: бентонитовая глина равно от 0,05 до 0,10.

Получение указанного композита осуществляют путем смешивания в присутствии воды бентонитовой глины и линейного полизионного полимера с молекулярной массой, равной или превышающей 10^6 , взятые в количестве, обеспечивающем массовое отношение указанный полимер: бентонитовая глина, равное от 0,05 до 0,10. После чего осуществляют высушивание полученной смеси до получения твердого целевого продукта.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

| | | | | | |
|----|----------------------------------|----|--|----|---------------------------|
| AT | Австрия | ES | Испания | MG | Мадагаскар |
| AU | Австралия | FI | Финляндия | MN | Монголия |
| BB | Барбадос | FR | Франция | ML | Мали |
| BE | Бельгия | GA | Габон | MR | Мавритания |
| BF | Буркина Фасо | GB | Великобритания | MW | Малави |
| BG | Болгария | GN | Гвинея | NL | Нидерланды |
| BJ | Бенин | GR | Греция | NO | Норвегия |
| BR | Бразилия | HU | Венгрия | PL | Польша |
| CA | Канада | IT | Италия | RO | Румыния |
| CF | Центральноафриканская Республика | JP | Япония | SD | Судан |
| CG | Конго | KP | Корейская Народно-Демократическая Республика | SE | Швеция |
| CH | Швейцария | KR | Корейская Республика | SN | Сенегал |
| CI | Кот д'Ивуар | LI | Лихтенштейн | SU | Советский Союз |
| CM | Камерун | LK | Шри Ланка | TD | Чад |
| DE | Германия | LU | Люксембург | TG | Того |
| DK | Дания | MC | Монако | US | Соединенные Штаты Америки |

ВОДОНАБУХАЮЩИЙ ПОЛИМЕРО-МИНЕРАЛЬНЫЙ КОМПОЗИТ И
СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ
Область техники

Изобретение относится к синтезированным веществам,
5 а конкретнее заявляемое изобретение касается водонабу-
хающего полимеро-минерального композита и способа его
получения.

Предшествующий уровень техники

Известен минеральный материал – глинистый раствор,
10 применяемый в гидротехнике для кольматации грунтовых
массивов, благодаря способности набухать при взаимодей-
ствии с водой.

Явление набухания глин обусловлено проникновением
молекул воды в кристаллическую решетку глинистого минера-
15 ла с образованием рыхлых структур.

Указанный минеральный материал не нашел широкого при-
менения ввиду непрочности образуемых в грунте глинистых
агрегатов.

Известен материал, используемый в качестве почвен-
20 ного структурообразователя, представляющий собой смесь
25 мас.частей геля полиакриламида и 75 мас.частей глины
или измельченного красного кирпича. Известный материал
получают путем смешивания полимера с глиной или порошком
25 красного кирпича, последующим добавлением воды до состо-
яния "густой сметаны" и высушивании смеси до твердого
состояния (SU, A, I39433).

Получаемый материал малоэффективен, так как при
внесении в почву он быстро распадается на составляющие
30 – под действием влаги в почве полимер растворяется и лег-
ко вымывается из почвы. Образующиеся же в почве набухшие
глинистые агрегаты по-прежнему непрочны и не обеспечива-
ют желаемого структурирования почвы. Структурирование
почвы тем более не происходит при использовании назван-
ного материала при его многократном замачивании.

Известен также материал, представляющий собой носи-
тель – например, обожженный порошок талька, каолина,
35 бентонита с нанесенным на него водорастворимым полимером

- 2 -

путем полимеризации мономеров акриламида в присутствии названного носителя (JP, P, I5I5I).

В соответствии со способом получения этого материала, после полимеризации названного водорастворимого мономера осуществляют сушку при температуре 70-80°C, получая целевой продукт.

Получаемый материал предназначен для стабилизации грунта.

Однако, при предварительном обжиге из минерала удаляется кристаллизационная вода и он разлагается, утрачивая способность водопоглощения и набухания.

Раскрытие изобретения

В основу изобретения положена задача путем обеспечения физико-химического взаимодействия исходных компонентов создать водонабухающий полимеро-минеральный композит и способ его получения в результате которого возможно сохранять устойчивую взаимосвязь составляющих компонентов полимеро-минерального композита как в сухом, так и во влажном состоянии, обладающего свойством набухания при взаимодействии с водой.

Эта задача решается тем, что водонабухающий полимеро-минеральный композит, включающий природное минеральное вещество и водорастворимый полимер, согласно заявляемому изобретению, содержит в качестве минерального вещества бентонитовую глину, а в качестве полимера он содержит линейный полианионный полимер с молекулярной массой, равной или более 10^6 , при следующем массовом отношении названных компонентов указанный полимер: бентонитовая глина, равном от 0,05 до 0,10.

Благодаря заявляемому изобретению, полимеро-минеральный композит обладает устойчивым и регулируемым свойством набухания при многократных замачиваниях водой и высушиваниях, замораживаниях и оттаиваниях. Композит нерастворим и неразрушаем в воде, он способен увеличивать объем во влажном состоянии до 100 раз.

- 3 -

Целесообразно получать указанный водонабухающий полимеро-минеральный композит с помощью способа, включающего смешивание в присутствии воды природного минерального вещества и водорастворимого полимера и последующее высушивание полученной смеси до получения твердого целевого продукта, в котором согласно заявляемому изобретению, смешиванию подвергают в качестве природного минерального вещества бентонитовую глину и в качестве водорастворимого полимера линейный полианионный полимер с молекулярной массой, равной или более 10^6 , взятые в количестве, обеспечивающем массовое отношение указанный полимер: названная глина, равное от 0,05 до 0,10.

Дальнейшие цели и преимущества заявляемого изобретения станут поняты из последующего подробного описания водонабухающего полимеро-минерального композита, способа его получения и конкретных примеров осуществления этого способа и получаемого композита.

Лучший вариант осуществления изобретения

Заявляемый водонабухающий полимеро-минеральный композит содержит два компонента – глину с размером частиц 10–50 ангстрем и водорастворимый полимер, объединенные в агрегированные флокулы, обеспечивающие их регулярную структурную связь. Решающее влияние на свойства заявляемого композита оказывают состав и структура как глины, так и водорастворимого полимера, а также количественные соотношения этих компонентов. При выборе глины в первую очередь учитывали обменную емкость катионов и водопоглощение. В соответствии с заявлением изобретением, в качестве такого минерального вещества используют бентонитовые глины.

Второй компонент заявляемого композита представляет собой линейный полианионный полимер с молекулярной массой, равной или более 10^6 , например: сополимер акриламида и акриловой кислоты, или гидролизованный полиакрилонитрил, или карбоксиметилцеллюлоза.

В соответствии с заявлением изобретением массовое

- 4 -

отношение указанного полимера к названной глине составляет величину, равную от 0,05 до 0,10.

Заявляемое рациональное соотношение компонентов получаемого композита было установлено специальной 5 серией испытаний.

При несоблюдении заявленного отношения полимер: бентонитовая глина получаемый композит набухает в воде, увеличиваясь в объеме до 20 раз.

10 Заявляемый полимеро-минеральный композит представляет собой нерастворимое в воде твердое вещество, обладающее устойчивым регулируемым свойством набухания при многократном замачивании водой и высушивании, замораживании и оттаивании.

15 Указанные свойства обусловлены структурой полимеро-минерального композита благодаря физико-механическому (ионному) взаимодействию его компонентов частиц бентонита пластинчатого строения и макромолекул полимера, в результате созданного взаимодействия компонентов происходит расслоение глинистых частиц и связывание их полимерными молекулами.

20 При внесении заявляемого композита в почву каждый элементарный его объем удерживает 30-50 объемов воды. При этом влагоемкость почвы увеличивается до 30%. Указанные свойства позволяют использовать этот материал в агротехнике в целях повышения влагоемкости бесструктурных песчаных скудных и других почв, а также создания 25 высокоэффективных тепличных комплексов, систем гидропоники.

30 Внесение сухого заявляемого материала в виде добавки в количестве 5-10% в строительные грунтовые материалы при создании гидротехнических объектов (плотин, бортов, дно каналов, водоемов) обеспечивает резкое снижение водопроницаемости соответствующих узлов сооружений.

35 Кроме сказанного заявляемый полимеро-минеральный композит может быть использован:

- 5 -

- в горном деле для создания воздухо- и водонепроница-
емых ограждений в подземных выработках и шахтах;
- 5 в противопожарной технологии - для создания эфек-
тивных пожарогасящих составов и ограждающих завес
(пожары на нефтехранилищах, в угольных шахтах, зернохрани-
лищах);
- 10 в технологии бурения скважин - для создания буровых
растворов и тампонажных составов, предназначенных для
предотвращения поглощения буровой жидкости, разобщения
продуктивных пластов;
- 15 в мелиорации почв - для повышения влагоемкости и про-
дуктивности высокопроницаемых и скучных почв;
- 20 в охране природной среды - для создания надежных и дол-
говечных экранов захоронений химических, радиоактивных и
иных вредных отходов и отверждения жидких разновидностей
таких отходов.
- 25 По всем этим направлениям проведены лабораторные и
частично натурные испытания, показавшие высокую эффектив-
ность разработанных технологий, включающих применение
заявляемого полимеро-минерального композита.
- 30 Заявляемый полимеро-минеральный композит можно по-
лучить, например, следующим образом. Приготавливают в
присутствии воды смесь линейного полианионного поли-
мера, имеющего молекулярную массу равную или превышаю-
щую 10^6 , с бентонитовой глиной. При этом массовое отно-
шение названный полимер: глина должно составлять от
0,05 до 0,10. Затем полученную смесь высушивают до полу-
чения твердого целяевого продукта. Высушивание можно
осуществлять при температуре окружающей среды, достигая
воздушно-сухое состояние продукта, после чего проводят
его дробление до получения монодисперсного или полидис-
персного порошка полимеро-минерального композита задан-
ного гранулометрического состава.
- 35 Высушивание возможно осуществлять в специальных
печах при температуре, достигающей 100°C , получая при
этом либо порошкообразный продукт, либо твердый продукт,

- 6 -

подлежащий последующему дроблению.

Заявляемое изобретение позволяет получать водо-
набухающий полимеро-минеральный композит с регулиру-
емой степенью набухания в зависимости от природы ис-
пользованного водорастворимого полимера и выбранного конк-
ретного соотношения компонентов.

Для лучшего понимания данного изобретения приводятся
следующие примеры его конкретного выполнения.

10 Пример 1.

С помощью механической мешалки смешивают 50 г бен-
тонитовой глины и 5,0 г сополимера акриламида и акри-
ловой кислоты с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^6$ в присут-
ствии 945,0 г воды. Затем полученную однородную смесь под-
15 вергают высушиванию при температуре 20°C. Высушеннную
смесь, представляющую собой твердое хрупкое вещество,
размалывают до получения монодисперсного или полидис-
персного порошка.

Полученный порошок заливают водой – порошок набуха-
20 ет, степень водонасыщения составляет 1500 мас.%, и при-
обретает рыхлую комковатую структуру (комки сохраняют
свою форму, не слипаясь между собой).

При повторном высушивании набухшего порошкообраз-
ного компонента происходит соединение частиц в единую
25 однородную массу. При следующем замачивании степень
набухания сохраняется. Многократная проверка (до 10 раз)
показывает полную сохранность свойства набухания.

Пример 2.

С помощью механической мешалки смешивают 100 г бен-
тонитовой глины и 5,0 г карбоксиметилцеллюлозы с молеку-
30 лярной массой $1,5 \cdot 10^6$ в присутствии 895 г воды. Получен-
ную однородную смесь подвергают высушиванию при темпе-
ратуре 90°C в сушильной печи.

После размалывания высушенного твердого и хрупкого
35 вещества его заливают водой – наблюдают набухание порош-
ка (степень водонасыщения составляет 700 мас.%).

При повторном высушивании набухшего порошка проис-
ходит соединение частиц в единую однородную массу. При

- 7 -

следующем замачивании степень набухания сохраняется. Многократная проверка (до 10 раз) показывает полную сохранность свойства набухания.

5 Пример 3.

С помощью механической мешалки смешивают 100 г бентонитовой глины и 5 г сополимера акриламида и акриловой кислоты с молекулярной массой $4,5 \cdot 10^6$ в присутствии 895 г воды. Затем полученную однородную смесь подвергают высушиванию при температуре 95°C в сушильной печи. После размалывания до порошка полученного твердого продукта его заливают водой – наблюдают набухание порошка (степень водонасыщения составляет 2000–3000 мас.%).

10 При повторном высушивании набухшего порошка происходит соединение частиц в единую однородную массу. При следующем замачивании степень набухания сохраняется.

Многократная проверка (до 10 раз) показывает полную сохранность свойства набухания.

15 Пример 4.

С помощью механической мешалки смешивают 75,0 г бентонитовой глины и 5,0 г сополимера акриламида и акриловой кислоты с молекулярной массой $3,0 \cdot 10^6$ в присутствии 920,00 г воды. Затем полученную однородную смесь подвергают высушиванию при температуре окружающей среды ($20\text{--}25^{\circ}\text{C}$). Полученное твердое хрупкое вещество размалывают до получения монодисперсного или полидисперсного порошка.

20 В лабораторный стакан помещают порошкообразный продукт, после чего заливают воду в количестве, равном 80 кратной массе продукта. После полного насыщения водой полимеро-минерального композита (48 часов) измеряют оставшийся объем воды. Степень водонасыщения порошкообразного продукта составляет 2000 мас.%.

25 При повторном высушивании набухшего порошка происходит соединение частиц в единую однородную массу. При следующем замачивании степень набухания продукта сохраняется.

- 8 -

Многократная проверка (до 10 раз) показывает полную сохранность свойства набухания полученного продукта.

5 Пример 5.

С помощью механической мешалки смешивают 100 г бентонитовой глины и 5 г гидролизованного полиакрилонитрила с молекулярной массой $1,2 \cdot 10^6$ в присутствии 895 г воды. Затем полученную однородную смесь подвергают высушиванию при температуре окружающей среды ($20\text{--}25^\circ\text{C}$). Полученное твердое хрупкое вещество размалывают до получения монодисперсного или полидисперсного порошка.

15 В лабораторный стакан помещают порошкообразный продукт, после чего его заливают водой в количестве, равном 80-кратной массе продукта. Степень водонасыщения этого продукта, характеризующая его набухаемость, составляет 1000 мас.%.

20 Многократное высушивание и последующее замачивание водой (до 10 раз) показывает полную сохранность свойства набухания этого продукта.

Промышленная применимость

Изобретение найдет применение: в гидротехническом строительстве при создании покрытий водохранилищ, каналов, плотин; в промышленно-гражданском строительстве при создании водонепроницаемых завес подземных сооружений, стыковочных швов и плоской кровли зданий при мелиоративных работах; при тушении пожаров; при бурении скважин, осуществляя тампонирование зон поглощения, 25 межпластовую изоляцию. Изобретение также может применяться при добыве нефти с целью повышения нефтеотдачи пласта, в горном деле при сооружении воздухо- и водонепроницаемых завес в подземных выработках и шахтах, а 30 также при экранировании захоронений химических промышленных отходов.

- 9 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

I. Водонабухающий полимеро-минеральный композит, включающий природное минеральное вещество и водорастворимый полимер, отличающийся тем, что он содержит в качестве минерального вещества бентонитовую глину, а в качестве полимера он содержит линейный полианионный полимер с молекулярной массой, равной или более 10^6 , при следующем массовом отношении названных компонентов указанной полимер: названная глина, равном от 0,05 до 0,10.

2. Способ получения водонабухающего полимеро-минерального композита по п. I, включающий смешивание в присутствии воды природного минерального вещества и водорастворимого полимера и последующее высушивание полученной смеси до получения твердого целевого продукта, отличающийся тем, что смешиванию подвергают в качестве природного минерального вещества бентонитовую глину и в качестве полимера линейный полианионный полимер с молекулярной массой, равной или более 10^6 , взятые в количестве, обеспечивающем массовое отношение указанный полимер: названная глина, равное от 0,05 до 0,10.